

Метою роботи було вивчити основні фізико-хімічні особливості вилучення As(V) із мінералізованих вод композиційним матеріалом на основі монтморилоніту, обробленого (окси)гідроксидом заліза(III).

Одержання сорбенту полягало у нанесенні шару залізовмісного матеріалу на поверхню очищеного від домішок монтморилоніту (Черкаське родовище). Для цього до водної суспензії шаруватого мінералу додавали певний об'єм солі тривалентного заліза та осаджували (окси)гідроксид заліза(III) розчином гідроксиду калію. Процес синтезу вели при постійному перемішуванні. Після чого одержаний матеріал відмивали від надлишку солей, висушували, розтирали та просіювали.

Для визначення оптимальних умов вилучення іонів арсену отриманим матеріалом була вивчена кінетика сорбції. Показано, що стан рівноваги досягається швидше при використанні модифікованого монтморилоніту і складає менше, чим 30 хвилин. Відомо, що на ефективність вилучення іонів металів природними глинистими мінералами та сорбентами на їх основі суттєвий вплив має рН водного середовища. Проте отримані результати вказують на те, що величина рН не впливає на ступінь вилучення сполук арсену композиційним залізовмісним сорбентом у широкому діапазоні.

На ефективність вилучення арсену з водного середовища можуть впливати різноманітні неорганічні сполуки, більшість з яких здатна до конкуренції з арсеном за вільні ділянки поверхні. Тому було вивчено вплив сульфатів і фосфатів на процес вилучення As(V) ферумвмісним матеріалом.

Встановлено, що сульфати на величину сорбції арсену одержаним матеріалом практично не впливають при їх вмісті у воді до 100 ммоль/дм³. В свою чергу, фосфати, хімічна поведінка яких у водних розчинах аналогічна арсенатам, зменшують адсорбційну здатність залізовмісних матеріалів. Так, у вивченому діапазоні концентрацій ступінь вилучення арсену модифікованим монтморилонітом знижується вже при підвищенні вмісту фосфатів у порівнянні з арсеном у 20 разів.

Таким чином, обробка поверхні монтморилоніту ферумвмісними сполуками приводить до значного покращення сорбційної здатності щодо арсену у порівнянні з природним глинистим мінералом. Це вказує на те, що одержаний матеріал є ефективним при очищенні природних вод від арсенатів, в тому числі, мінералізованих.

МІКРОБІОЦЕНОЗИ БІОЛОГІЧНИХ ОЧИСНИХ СПОРУД, ЩО ПЕРЕТВОРЮЮТЬ АЗОТВМІСНІ СПОЛУКИ, ТА ЇХ ВПЛИВ НА ПРОЦЕСИ В ПРИРОДНИХ ВОДОЙМАХ

¹Христенко А.М., ²Цитлішвілі К.О., ²Радіонов М.П.,

Науковий керівник ¹Юрченко В.О.

Харківський національний університет будівництва та архітектури, Український науково-дослідний інститут екологічних проблем, Україна, м.Харків

На разі сучасні технології біологічної очистки стічних вод з глибоким видаленням біогенних елементів як в традиційній схемі (без зонування), так і при чергуванні аеробних та анаеробних умов і застосуванні рециклів передбачають залучення цілої низки еколо-трофічних груп бактерій, що окиснюють амонійний азот. Скиди очищених стічних вод для річкових вод являються потенційним джерелом поживних речовин, в тому числі азотвмісних, а також мікроорганізмів (включаючи амонійокиснюючих). Види і активність мікроорганізмів, які

розвиваються в стічних водах біологічних очисних споруд, можуть відрізнятися від тих, які виявляються в річці вгору за течією від скидання стічних вод через те, що автоселеція мікроорганізмів в очисних спорудах відбувається в інших екологічних умовах, ніж в природних водоймах. Тому стічні води, які скидаються з біологічних очисних споруд, можуть суттєво змінити кінетику мікробіологічних процесів (в тому числі тих, що належить до кругообігу азоту) в природній водоймі і концентрацію азотвмісних сполук.

Мікробіоценози біологічних очисних споруд здатні здійснювати всі основні стадії кругообігу азоту: азотфіксацію, амоніфікацію, нітрифікацію, асиміляційну й дисиміляційну нітратредукцію. Видалення амонійного азоту з стічних вод при біологічній очистці відбувається шляхом певної асиміляції його мікробіоценозами очисних споруд в конструктивному метаболізмі, та головним чином – шляхом окиснення хемолітоавтотрофними нітрифікуючими мікроорганізмами та анаммокс бактеріями. Нітрифікуючі мікроорганізми включають як амонійокиснюючі бактерії, так і археї (АОБ і АOA відповідно), які здійснюють 6-електронне окиснення NH_3 до NO_2^- (нітрифікатори I фази), і нітритокиснюючі бактерії (НОБ, нітрифікатори II фази), які виконують 2- електронне окиснення NO_2^- до NO_3^- . Сучасні відкриття в області мікробіологічного окиснення амонію привели до ревізії схем глобального циклу азоту і до додавання нових «гілок» в його окиснювальну частину. Так, Recently (наприкінці 2015 р.) описав «повні окиснювачі NH_3 » (comammox) бактерії, які здійснюють 8-електронне окиснення NH_3 до NO_3^- . Наприклад, бактерії роду *Nitrospira* самостійно здійснюють повну нітрифікацію амонію в нітрат, тобто один мікроорганізм проводить обидві фази процесу. Виявилось, що повна нітрифікація – це енергетично вигідний процес, а комаммокс-бактерії широко розповсюджені в природних середовищах існування. Відомі також деякі ґрунтові бактерії та цвілеві гриби, здатні до гетеротрофного окиснення аміаку. У цьому випадку іони амонію окиснюються до нітрату без запасання енергії.

Анаммокс-бактерії (анаммокс-планктоміцети), відкриті на початку 1990-х рр., здійснюють анаеробне окиснення амонію до газоподібного азоту. Процес широко розповсюджений в природі: завдяки йому утворюється основна частина атмосферного азоту. Ці мікроорганізми виявлені в морях і океанах та в різних прісноводних екосистемах, включаючи гарячі джерела. Причому анаеробне окиснення амонію може функціонувати паралельно з денітрифікацією. Ці процеси здатні взаємодіяти, і той або інший може домінувати в залежності від мінливих умов зовнішнього середовища.

Метою роботи є ідентифікація основних еколого-трофічних груп мікроорганізмів, що окиснюють сполуки азоту, в біоплівці очисних установок та в активному мулі очисних споруд, і оцінка впливу скидів стічних вод з КОС № 2 м. Харкова на процеси нітрифікації в природній водоймі – р. Уди.

Об'єктами досліджень слугували активний мул КОС № 2 м. Харкова, що здійснюють глибоку нітрифікацію стічних вод, та біоплівка лабораторної біодискової установки. Наявність та метаболічну активність амонійокиснюючих бактерій (нітрифікаторів I фази та анаммокс бактерій) в мікробіоценозах біоплівки та активного мулу визначали за допомогою мікробіологічних та хімічних методів (за газоподібними метаболітами). Аналіз газоповітряних середовищ здійснювали при газовій хроматографії. В природній водоймі проби води та донних відкладень відбирали на ділянках за 500 м до скиду міських очищених стічних вод та 500 м після скиду стічних вод. В зразках води при експозиції протягом 1-1,5 місяця в лабораторних умовах визначали динаміку концентрацій N-NH_4 , N-NO_2 , N-NO_3 (за методиками, рекомендованими нормативними документами України), швидкість окиснення амонію та розрахунково – концентрацію амонійокиснюючих мікроорганізмів.. В донних відкладеннях біохімічним методом визначали активність ключового ферменту хемолітоавтотрофного окиснення амонію – гідроксиламін оксидоредуктази (ГДОР), і опосередковано – швидкість I фази нітрифікації.

Результати мікробіологічних та біохімічних досліджень мікробіоценозів, що здійснюють очистку від $N-NH_4$ міських (КОС м. Харкова) та промислових (лабораторна біодискова установка) стічних вод представлено в табл. 1.

Таблиця 1 – Мікробіологічні характеристики мікробіоценозів лабораторної установки та міських очисних споруд

Мікробіоценоз	Характеристики стічних вод			Мікробіологічні характеристики, концентрація бактерій, кл/г _{сух} біом	
	ХСК, мг/дм ³	N-NH ₄ , мг/дм ³	N-NO ₂ , мг/дм ³	нітрифікуючих I фази	сапрофітів
Біоплівка:					
початок біодискової установки	1100	122,6	120,2	$9,5 \cdot 10^5$	$6,6 \cdot 10^9$
кінець установки	≤ 30	25,3	0,23	$2,5 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^3$
Активний мул:					
початок аеротенку	110-160	16,7-19,1	0,6	10^6-10^7	$10^{14}-10^{15}$
кінець аеротенку	30-52	1,8-2,3	1,0	10^6-10^8	$10^{14}-10^{15}$

Як видно, досліджені мікробіоценози суттєво відрізнялись за концентрацією як хемоорганотрофних мікроорганізмів (сапрофітів), так і за концентрацією хемолітотрофних бактерій (нітрифікаторів I фази), що зумовлено складом та параметрами обробки стічних вод. В лабораторній установці наприкінці обробки стічних вод на відміну від аеротенку спостерігається суттєве зменшення концентрації нітрифікуючих бактерій, не зважаючи на зменшення концентрації органічних сполук (ХСК). Оскільки в лабораторну установку подається стічна вода із підвищеним вмістом амонійного азоту та нітритів, динаміка амонійного азоту та нітратів в кінці обробки дозволяє припустити наявність анаммокс процесу. Це припущення підтверджує хроматографічний аналіз газоповітряної суміші в установці: концентрація N_2 становила 85,69 %, CH_4 – 7,30 %, CO_2 – 1,80 %, H_2S – менше 0,001 %. Як відзначалось вище, високий вміст газоподібного азоту може бути зумовлений і денітрифікацією нітратів. Але невисокий вміст нітратів ($\leq 2,0$ мг/дм³) та H_2S в стічній вод наприкінці обробки дозволяє виключити високу активність як гетеротрофної, так і автотрофної денітрифікації.

Вплив скиду очищених стічних вод на процеси нітрифікації в природних водоймах досліджували на р. Уди, куди виконується скид очищених міських стічних вод з КОС № 2 м. Харкова. Дані середньорічної концентрації N-NH₄, N-NO₂, N-NO₃ в воді р. Уди представлені в табл. 2. Як видно, концентрація N-NH₄ на ділянці після скиду стічних вод у динаміці трьохрічного періоду стало зменшується, а N-NO₂ та N-NO₃ – стало зростає, що свідчить про збільшення активності нітрифікації в р. Уди після скиду очищених стічних вод. За даними лабораторного експерименту, концентрація нітрифікуючих бактерій I фази після скиду стічних вод в р. Уди збільшується практично на порядок (з 10^3 до 10^4 кл/см³), а швидкість I фази нітрифікації – більш ніж в 2,5 рази (з 0,48 до 1,29 мг N-NH₄ /(дм³ добу)). До того ж динаміка концентрацій N-NH₄, N-NO₂, N-NO₃ та їх співвідношення в процесі експозиції вод р. Уди, взятих до та після скиду стічних вод, суттєво відрізняється. Це свідчить про те, що в воді ріки

після скиду стічних вод не тільки про збільшується кількості нітрифікуючих бактерій, але й про зміну видового складу азотперетворюючих мікробіоценозів.

Таблиця 2 – Середньорічна концентрація азотвмісних сполук в воді р.Уди на ділянках до та після скиду очищених стічних вод

Ділянка р. Уди	Концентрація (мг/дм ³) по роках								
	N-NH ₄			N-NO ₂			N-NO ₃		
	2015	2016	2017	2015	2016	2017	2015	2016	2017
500 м до скиду стічних вод	1,58	1,61	1,64	0,56	0,43	0,45	5,34	4,25	3,05
500 м після скиду стічних вод	1,49	1,55	1,52	0,58	0,60	0,63	5,38	4,87	4,09

Як свідчать одержані дані, показник активності фермента гідроксиламін оксидоредуктази в донних відкладеннях з р.Уди до та після скиду стічних вод має один і той же порядок значень, а, отже, і швидкість нітрифікації в цих донних відкладеннях практично однакова. Тому підвищення активності нітрифікації в р. Уди, яке було встановлено за даними багаторічного контролю концентрації азотвмісних сполук на ділянках до та після скиду стічних вод, зумовлене інтенсифікуючим впливом скиду очищених стічних вод на ці показники саме в водній товщі, а не на показники нітрифікації в донних відкладеннях. Такий висновок підтверджує дані французьких вчених, одержаних при вивчення нітрифікації в р. Сена. З урахуванням концентрації завислих речовин в стічних водах при скиді (≤ 15 мг/дм³) та об'єму скиду (180 тис. м³/добу), щоденна емісія нітрифікуючих бактерій з КОС № 2 м. Харкова в р. Уди може досягати $2,7(10^{15} - 10^{17})$ кл/добу.

На підставі одержаних даних можливо зробити наступні висновки:

1. В досліджених мікробіоценозах було виявлено наступні еколого-трофічні групи мікроорганізмів, що окиснюють амонійний азот: амонійокиснюючі бактерії (активний мул і біоплівка) та анаммокс бактерії (біоплівка лабораторної установки).
2. Відсутність анаммокс процесу в активному мулі, вірогідно, була зумовлена відносно низькою концентрацією N-NH₄ та N-NO₂ в оброблюваних стічних водах.
3. Скид глибоко очищених стічних вод в природну водойму суттєво підвищує концентрацію нітрифікуючих бактерій в водному стовпі, а, отже, нітрифікуючу здатність водного середовища та здатність його до «самоочищення» від амонійного азоту.
4. Скид глибоко очищених стічних вод змінює не тільки концентрацію амонійокиснюючих бактерій в природній водоймі, а й видовий склад азотперетворюючих мікроорганізмів.